

**SUPERMICROCELLULAR FOAMED MATERIALS****Publication number:** DE69232415T**Publication date:** 2002-09-26**Inventor:** CHA W (US); SUH P (US); BALDWIN F (US); PARK B (US)**Applicant:** MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY (US)**Classification:****- international:** **B29C44/34; B29C45/00; C08J9/12; B29C44/34; B29C45/00; C08J9/00;** (IPC1-7): C08J9/12; B28B1/00; B29B7/00; B29C44/52**- European:** B29C44/34F2; B29C44/34J6; C08J9/12B**Application number:** DE19926032415T 19920403**Priority number(s):** US19910682116 19910405; WO1992US02690 19920403**Also published as:**WO9217533 (A1)  
EP0580777 (A1)  
US5334356 (A1)  
US5158986 (A1)  
EP0580777 (A4)  
EP0580777 (A0)  
EP0580777 (B1)  
DE69233554T (T2)

less &lt;&lt;

**Report a data error here**

Abstract not available for DE69232415T

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift  
97 EP 0 580 777 B 1  
10 DE 692 32 415 T 2

51 Int. Cl. 7:  
C 08 J 9/12  
B 28 B 1/00  
B 29 B 7/00  
B 29 C 44/52

B9

DE 692 32 415 T 2

- |    |   |                |
|----|---|----------------|
| 21 | Deutsches Aktenzeichen:                               | 692 32 415.1   |
| 88 | PCT-Aktenzeichen:                                     | PCT/US92/02690 |
| 95 | Europäisches Aktenzeichen:                            | 92 911 661.4   |
| 87 | PCT-Veröffentlichungs-Nr.:                            | WO 92/17533    |
| 86 | PCT-Anmeldetag:                                       | 3. 4. 1992     |
| 87 | Veröffentlichungstag<br>der PCT-Anmeldung:            | 15. 10. 1992   |
| 87 | Erstveröffentlichung durch das EPA:                   | 2. 2. 1994     |
| 87 | Veröffentlichungstag<br>der Patenterteilung beim EPA: | 13. 2. 2002    |
| 47 | Veröffentlichungstag im Patentblatt:                  | 26. 9. 2002    |

- 30 Unionspriorität:  
682116 05. 04. 1991 US
- 73 Patentinhaber:  
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge,  
Mass., US
- 74 Vertreter:  
HOFFMANN · EITLE, 81925 München
- 84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, MC,  
NL, SE

- 72 Erfinder:  
CHA, W., Sung, Cambridge, US; SUH, P., Nam,  
Sudbury, US; BALDWIN, F., Daniel, Medford, US;  
PARK, B., Chul, Cambridge, US

54 GESCHÄUMTE SPRITZGUSS-MATERIALIEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 32 415 T 2

15.04.02

02.04.2002

EP 92 911 661.4

71 771 f8/up

### Einführung

Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein geschäumte Materialien, vorzugsweise geschäumte Kunststoffmaterialien, und Verfahren zur Herstellung und Verwendung derartiger Materialien, und insbesondere die Verwendung superkritischer Fluide zur Herstellung supermikrozellulärer geschäumter Materialien, die einen relativ großen Bereich von Materialdichten erzielen können, und eine große Anzahl extrem kleiner Hohlräume oder Zellen pro Volumeneinheit darin.

### Hintergrund der Erfindung

Vorgehensweisen zur Herstellung herkömmlicher geschäumter Materialien, beispielsweise geschäumter Polymerkunststoffmaterialien, sind seit vielen Jahren wohlbekannt. Standardvorgehensweisen für einen derartigen Zweck verwenden normalerweise chemische oder physikalische Treibmittel. Die Verwendung chemischer Mittel wird beispielsweise von Lacallade in dem Text "Plastics Engineering", Vol. 32, Juni 1976 beschrieben, der verschiedene chemische Treibmittel diskutiert, wobei diese Mittel normalerweise organische Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht sind, die sich bei einer kritischen Temperatur zersetzen, und ein Gas (oder Gase) wie beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid freigeben. Vorgehensweisen unter Verwendung physikalischer Mittel umfassen das Einlassen eines Gases als Bestandteil

einer Polymerbeschickung, oder das Einlassen von Gasen unter Druck in geschmolzenes Polymer. Das Einspritzen eines Gases in einen fließenden Strom aus geschmolzenem Kunststoff wird beispielsweise im US-Patent Nr. 3,796,779 beschrieben, das am 12. März 1976 an Greenberg erteilt wurde.

Derartige früher eingesetzte und übliche Schäumverfahren erzeugen Hohlräume oder Zellen innerhalb der Kunststoffmaterialien, die relativ groß sind, beispielsweise in der Größenordnung von 100 µm oder größer, sowie relativ große Bereiche von Hohlraumanteilprozentsätzen, beispielsweise von 20 % bis 90 % des Ausgangsmaterials. Die Anzahl an Hohlräumen pro Volumeneinheit ist relativ niedrig, und häufig tritt eine im wesentlichen ungleichmäßige Verteilung derartiger Zellen durch das geschäumte Material auf. Derartige Materialien neigen dazu, relativ geringe mechanische Festigkeiten und Zähigkeiten aufzuweisen, und es ist nicht möglich, ihre Dielektrizitätskonstante zu steuern.

Um die mechanischen Eigenschaften derartiger üblicher zellulärer geschäumter Materialien zu verbessern wurde ein mikrozelluläres Verfahren entwickelt, um geschäumte Kunststoffe herzustellen, welche größere Zellendichten und kleinere Zellengrößen aufweisen. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise im US-Patent Nr. 4,473,665 beschrieben, das am 25. September 1984 an J. E. Martini-Vredensky et al erteilt wurde. Das verbesserte Verfahren umfaßt eine Vorsättigung des zu verarbeitenden Kunststoffmaterials mit einer gleichmäßigen Konzentration eines Gases unter Druck, und die Bereitstellung einer plötzlichen Erzeugung einer thermodynamischen Instabilität, als Keimbildung für eine große Anzahl an Zellen. So wird beispielsweise das Material mit dem Gas vorgesättigt, und unter Druck bei einer Gasübergangstemperatur gehalten. Das Material wird plötzlich

einem niedrigen Druck ausgesetzt, um eine Keimbildung von Zellen hervorzurufen, und das Zellwachstum auf eine gewünschte Größe zu fördern, abhängig von der gewünschten Enddichte, wodurch ein geschäumtes Material hergestellt wird, welches mikrozelluläre Hohlräume oder Zellen in sich aufweist. Das Material wird dann schnell weiter abgekühlt, oder gequenchet, um die mikrozelluläre Struktur beizubehalten.

Ein derartiges Verfahren neigt dazu, die Zellendichte zu erhöhen, also die Anzahl an Zellen pro Volumeneinheit des Ausgangsmaterials, und erheblich kleinere Zellengrößen als jene bei üblichen Zellstrukturen zu erzeugen. Das geschilderte mikrozelluläre Verfahren neigt dazu, Zellengrößen bereit zu stellen, die im allgemeinen kleiner als jene kritischen Größen sind, die vorher in Polymeren vorhanden sind, so dass die Dichten und die Zusammensetzung der betreffenden Materialien gesteuert werden können, ohne deren gewünschte Zelleigenschaften zu opfern, wobei gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften bei einigen Polymeren verbessert werden, beispielsweise die mechanische Festigkeit und Zähigkeit des Polymers. Die sich ergebenden mikrozellulären, geschäumten Materialien, die erzeugt werden, unter Verwendung verschiedener thermoplastischer und thermisch aushärtender Kunststoffe neigen dazu, mittlere Zellengrößen in der Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$  aufzuweisen, mit Hohlraumanteilen von bis zu 50 % des Gesamtvolumens, und maximalen Zellendichten in der Größenordnung von etwa einer Milliarde ( $10^9$ ) Hohlräumen pro Kubikzentimeter des Ausgangsmaterials.

Weitere Arbeiten zur Herstellung mikrozellulären, geschäumten Kunststoffmaterials werden im US-Patent Nr. 4,761,256 beschrieben, das am 2. August 1988 an Hardenbrook et al erteilt wurde. Wie dort geschildert wird eine Stoffbahn aus

Kunststoffmaterial mit einem Inertgas imprägniert, und diffundiert das Gas aus der Stoffbahn kontrolliert aus. Die Stoffbahn wird an einer Aufschäumstation erneut erwärmt, um Aufschäumen hervorzurufen, wobei die Temperatur und Dauer des Aufschäumvorgangs vor der Erzeugung der Stoffbahn gesteuert werden, um die gewünschten Eigenschaften zu erzeugen. Das Verfahren ist dazu ausgelegt, für die Herstellung von geschäumten Kunststoffbahnmaterialien auf kontinuierliche Art und Weise zu sorgen. Die Zellengrößen in dem aufgeschäumten Material liegen anscheinend im Bereich von 2 bis 9  $\mu\text{m}$  Durchmesser.

Es ist wünschenswert, verbesserte geschäumte Materialien zu erhalten, die für noch kleinere Zellengrößen sorgen, beispielsweise so klein wie 1,0  $\mu\text{m}$  oder weniger, sowie erheblich höhere Zelldichten, so hoch wie einige Billionen von Hohlräumen pro Kubikzentimeter, also in der Größenordnung von  $10^{15}$  Hohlräumen pro Kubikzentimeter des Ausgangsmaterials, als Beispiel. Derartige Materialien sollten weiterhin die Fähigkeit haben, einen breiten Bereich von Hohlraumanteilsatzungen zur Verfügung zu stellen, von sehr hohen Hohlraumanteilen (niedrigen Materialdichten) von bis zu 90 % oder mehr, zu sehr niedrigen Hohlraumanteilen (hohen Materialdichten) bis herunter zu 20 % oder weniger.

Weiterhin ist es wünschenswert, dazu fähig zu sein, mikrozelluläre Kunststoffe bei Umgebungstemperatur oder in deren Nähe herzustellen, um das Erfordernis auszuschalten, den Kunststoff während des Verfahrens zu erwärmen, was das Herstellungsverfahren erleichtert. Weiterhin ist es ebenfalls wünschenswert, die Geschwindigkeit zu erhöhen, mit welcher ein Fluid in einem Polymer gelöst wird, so dass die Gesamtzeit des Aufschäumvorgangs signifikant verringert

werden kann, um die Produktionsrate des geschäumten Materials zu erhöhen.

Keines der Verfahren, die bis heute eingesetzt oder vorgeschlagen wurden, war dazu fähig, geschäumte Materialien mit derartig extrem kleinen Zellengrößen zur Verfügung zu stellen, derartig extrem hohen Zellendichten, und einem derartig breiten Bereich von Materialdichten, welche verbesserte Materialeigenschaften zur Verfügung stellen. Noch wurden Verfahren vorgeschlagen, derartige Materialien bei Umgebungstemperatur und mit erhöhten Produktionsraten zu erhalten.

#### Kurze Zusammenfassung der Erfindung

Gemäß der Erfindung, wie sie im nachstehenden Patentanspruch 1 angegeben ist, werden supermikrozellulare, geschäumte Materialien unter Verwendung superkritischer Fluide ausgebildet, also von Gasen in ihrem superkritischen Zustand, wobei diese superkritischen Fluide den zu schäumenden Materialien zugeführt werden. Das superkritische Fluid wird als das Schäummittel in einem Ausgangsmaterial verwendet, vorzugsweise zum Beispiel in einem Polymerkunststoffmaterial. Ein superkritisches Fluid mit relativ hoher Dichte, das sich auf relativ niedriger Temperatur und einem relativ hohen Druck befindet, wird dazu verwendet, das Polymer zu sättigen, ohne dass es erforderlich ist, die Sättigungstemperatur des Verfahrens auf den Schmelzpunkt des Polymers anzuheben.

Zwar ist der Mechanismus zur Erzielung der Sättigung nicht vollständig im einzelnen verstanden, jedoch wird angenommen, dass das superkritische Fluid (als gelöster Stoff) anfänglich in dem Polymermaterial (als Lösungsmittel) gelöst wird, bis der Konzentrationsprozentsatz des superkritischen Fluids in

dem Polymer ein vernünftiges Niveau erreicht, beispielsweise möglicherweise etwa 10 % bis 20 %. Bei einem bestimmten Prozentsatzniveau wird dann angenommen, dass superkritisches Fluid dann als Lösungsmittel wirkt, und das Polymer als gelöster Stoff. Ob das superkritische Fluid und das Polymer als Lösungsmittel oder als gelöster Stoff während des Verfahrens wirken oder nicht, wird zu einem gewissen Zeitpunkt nach dem Einlassen des superkritischen Fluids in das Polymer eine effektiv gesättigte Lösung des Fluids und des Polymers erzeugt. Obwohl von der voranstehenden Beschreibung angenommen wird, dass sie eine vernünftige, theoretische Erläuterung dessen ist, was während des betreffenden Verfahrens geschieht, soll die Erfindung nicht so verstanden werden, dass sie erfordert, dass ein derartig spezieller Vorgang notwendigerweise auf die geschilderte Art und Weise auftritt.

Wenn die Fluid/Polymer-Lösung eine ausreichende Menge an superkritischem Fluid bei einer geeignet gewählten Temperatur und einem geeignet gewählten Druck enthält, wird die Temperatur und/oder der Druck des Fluid/Polymer-Systems schnell geändert, um eine thermodynamische Instabilität hervorzurufen, und wird ein geschäumtes Polymer erzeugt. Das sich ergebende, geschäumte Material kann eine Zelldichte von einigen hundert Billionen von Hohlräumen pro Kubikzentimeter erzielen, und mittlere Hohlraum- oder Zellengrößen von weniger als 1,0  $\mu\text{m}$ , in einigen Fällen weniger als 0,5  $\mu\text{m}$ . Weiterhin kann gemäß der Erfindung das Schäumen derartiger Materialien in einigen Fällen bei Umgebungstemperaturbedingungen (Zimmertemperatur) erreicht werden.



### Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung kann mit weiteren Einzelheiten unter Zuhilfenahme der folgenden Zeichnungen beschrieben werden, wobei

Fig. 1 und 1A Diagramme der Beziehung zwischen Druck und speziellen Volumen zeigen, und den Bereich angeben, in welchem ein superkritischer Zustand für Kohlendioxid erreicht wird;

Fig. 1B ein Diagramm der Beziehung zwischen Druck und Temperatur zeigt, und den Bereich angibt, in welchem ein superkritischer Zustand für Kohlendioxid erreicht wird;

Fig. 2 ein Diagramm kritischer Temperaturen und kritischer Drucke zeigt, die dazu benötigt werden, verschiedene Materialien in ihre superkritischen Fluidzustände zu versetzen;

Fig. 3 schematisch ein System zur Ausbildung supermikrozellulärer, geschäumter Materialien zeigt;

Fig. 4 und 5 Diagramme der Abhängigkeit des Drucks vom Volumen zeigen, die nützlich zum Verständnis eines Beispiels für ein Verfahren gemäß der Erfindung sind, für einen idealen sowie einen tatsächlichen Betrieb des Systems von Figur 3, wenn Kohlendioxid verwendet wird;

Fig. 6, 7, 8, 9, 10 und 11 Mikrophotos zeigen, die typische Querschnittsansichten der Zellen darstellen, die in verschiedenen supermikrozellulären, geschäumten Materialien erzeugt werden;

Fig. 12 Balkendiagramme der mittleren Zellengrößen zeigen, die bei verschiedenen supermikrozellularen, geschäumten Polymerkunststoffmaterialien erzeugt werden, die im wesentlichen unter denselben beispielhaften Bedingungen hergestellt wurden;

Fig. 13 Balkendiagramme der mittleren Zëllendichten zeigen, die bei den verschiedenen supermikrozellularen, geschäumten Polymerkunststoffmaterialien von Figur 12 erzeugt werden, die unter im wesentlichen denselben beispielhaften Bedingungen hergestellt wurden; und

Fig. 18 ein Spritzgußsystem gemäß der Erfindung, bei welchem die Zeit, die zur Sättigung eines Materials durch ein superkritisches Fluid benötigt wird, gegenüber jener wesentlich verringert ist, die normalerweise zum mikrozellularen Schäumen benötigt wird.

Ein superkritisches Fluid kann als ein Material definiert werden, welches auf einer Temperatur gehalten wird, die eine kritische Temperatur überschreitet, sowie auf einem Druck, der einen kritischen Druck überschreitet, so dass das Material in einen superkritischen Fluidzustand versetzt wird. In einem derartigen Zustand weist das superkritische Fluid Eigenschaften auf, die es dazu veranlassen, in der Auswirkung sowohl als Gas als auch als Flüssigkeit zu wirken. In dem superkritischen Zustand weist ein derartiges Fluid die Lösungsmiteileigenschaften einer Flüssigkeit auf, jedoch ist seine Oberflächenspannung wesentlich geringer als jene einer Flüssigkeit, so dass das Fluid erheblich leichter in ein Material eines gelösten Stoffes diffundieren kann, in der Art eines Gases.

So ist beispielsweise bekannt, dass Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) in einen superkritischen Zustand versetzt werden kann, wenn seine Temperatur  $31^\circ\text{C}$  überschreitet, und sein Druck  $7,5\text{ MPa}$  ( $1100\text{ psi}$ ) überschreitet. So zeigen beispielsweise die Figuren 1 und 1A Kurven 10 und 12 des Drucks in Abhängigkeit vom speziellen Volumen (Figur 1) und der Temperatur in Abhängigkeit von der speziellen Entropie (Figur 1A) für Kohlendioxid. Wenn der Druck oberhalb von  $7,5\text{ MPa}$  ( $1100\text{ psi}$ ) liegt, und die Temperatur oberhalb von  $31^\circ\text{C}$  (Kurve 10A), verdeutlicht durch den schraffierten Bereich 11 von Figur 1, und wenn die Temperatur oberhalb von  $31^\circ\text{C}$  liegt, und der Druck oberhalb von  $7,5\text{ MPa}$  ( $1100\text{ psi}$ ) (Kurve 12A), verdeutlicht durch den schraffierten Bereich 13 von Figur 1A, wird Kohlendioxid in seinem superkritischen Zustand zur Verfügung gestellt. Anders dargestellt zeigt Figur 1B die Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur für  $\text{CO}_2$ , wobei dieser kritische Druck  $7,5\text{ MPa}$  ( $1100\text{ psi}$ ) und eine derartige kritische Temperatur ( $31^\circ\text{C}$ ) so dargestellt sind, dass sie den superkritischen Zustand durch den schraffierten Bereich 14 festlegen.

Das Diagramm von Figur 2 zeigt die kritischen Temperaturen und Drucke für verschiedene Beispiele bekannter Materialien, wobei oberhalb dieser Werte derartige Materialien in ihre superkritischen Fluidzustände versetzt werden.

Figur 3 zeigt schematisch ein Beispiel für ein System zur Verwendung zum Schäumen superkritischer, geschäumter Materialien. Wie man dort sieht, wird eine Quelle für Kohlendioxid in einem nicht-kritischen Zustand durch einen unter Druck befindlichen  $\text{CO}_2$ -Zylinder 20 zur Verfügung gestellt, in welchem  $\text{CO}_2$  auf einem Druck und einer Temperatur unterhalb der voranstehend erläuterten kritischen Werte

gehalten wird. Das darin befindliche CO<sub>2</sub> wird über eine Leitung 21 und ein Hochdruckventil 22 einer Hochdruckkammer 23 zugeführt.

Die Temperatur der Kammer kann beispielsweise dadurch gesteuert werden, dass die Kammer in eine temperaturgeregelterte Umhüllung 24 eingebracht wird. Ein Material 25, beispielsweise ein Polymerkunststoffmaterial, wird in die Kammer 23 eingebracht. Die Temperatur der Kammer wird so gesteuert oder geregelt, dass sie auf ein ausgewähltes, ursprüngliches Temperaturniveau eingestellt wird.

Um den Vorgang der Bereitstellung eines superkritischen Fluides zu verstehen, beispielsweise CO<sub>2</sub> in seinem superkritischen Zustand, für die Kammer 23 zum Einsatz bei der Herstellung eines geschäumten Materials, ist es nützlich, die Druck-Volumenabhängigkeiten zu berücksichtigen, die in den Figuren 4 und 5 gezeigt sind, in welchen diese Abhängigkeiten sowohl ideal (Figur 4) als auch im Falle eines tatsächlichen Experiments (Figur 5) dargestellt sind, wenn CO<sub>2</sub> im Zustand als superkritisches Fluid mit einem weichen Polyvinylchlorid-Polymerkunststoff verwendet wird.

Gemäß einem speziellen Beispiel für ein Verfahren zur Bereitstellung eines superkritischen CO<sub>2</sub>-Fluids wird die Temperatur der Kammer 23 am Anfang auf 25 °C eingestellt, über eine geeignete Temperatursteuerung der Umhüllung 24 unter Verwendung von Steuerverfahren, die Fachleuten auf diesem Gebiet bekannt sind. CO<sub>2</sub>-Gas wird im Zylinder 20 auf einem Druck von 850 psi (5,8 MPa) gehalten, zum Beispiel, und das Hochdruckventil 22 wird geöffnet, um CO<sub>2</sub>-Gas auf diesem Druck der Kammer 23 über die Leitung 21 zuzuführen. Das Ventil 22 wird geschlossen (Punkt A in den Figuren 4 und 5), so dass Anfangsbedingungen einer Temperatur von 25 °C und

eines Drucks von 5,8 MPa (850 psi) in der Kammer 24 eingerichtet werden.

Die Temperatur der Kammer 24 wird dann auf 0 °C verringert, und an diesem Punkt sinkt der Druck auf 3,5 MPa (515 psi) ab (Punkt B in den Figuren 4 und 5). Das spezifische Volumen wird verringert, und dann wird das Hochdruckventil 22 geöffnet (Punkt B in den Figuren 4 und 5), so dass der Druck in der Kammer 23 dann erneut auf das Niveau von 5,8 MPa (850 psi) des CO<sub>2</sub>-Zylinders ansteigt (Punkt C in den Figuren 4 und 5). Die Temperatur der Kammer wird dann erneut so gesteuert, dass sie von 0 °C auf eine erheblich höhere Temperatur ansteigt, die in diesem Beispielsfall als 43 °C gewählt ist. Der Druck steigt von 5,8 MPa (850 psi) auf einen erheblich höheren Wert an, der theoretisch im Idealfall als 41 MPa (6000 psi) dargestellt ist (Punkt D in Figur 4). In einem praktischen Fall muß der Druck so gesteuert werden, dass er nicht die Grenzen überschreitet, die durch die Kammer 23 vorgegeben werden. In einem praktischen Teil wird der Wert dieses hohen Drucks beispielsweise auf 20,5 MPa (3000 psi) erhöht (Punkt D in Figur 5).

Am Punkt D befindet sich das CO<sub>2</sub> in einem superkritischen Zustand und wirkt als superkritisches Fluid. Auf diesen Punkt wird das CO<sub>2</sub> dem Polymerkunststoffmaterial 25 zugeführt, um eine Fluid/Polymer-Lösung auszubilden, die eine ausreichende Menge an superkritischem CO<sub>2</sub> für einen supermikrozellularen Schäumvorgang enthält. In der Auswirkung kann man die Lösung so ansehen, dass sie mit superkritischem CO<sub>2</sub> gesättigt ist, wobei der Sättigungsvorgang über einen bestimmten Sättigungszeitraum auftritt, abhängig von der Dicke des Polymerkunststoffs. Wenn beispielsweise das Material 25 eine Bahn aus weichem Polyvinylchloridmaterial (PVC) ist, die eine Dicke von etwa 1,6 mm (1/16 Zoll) aufweist, so beträgt der

Zeitraum für einen derartigen Vorgang etwa 30 Minuten, wobei die Zeit mehr oder weniger von der Diffusionsentfernung des Polymers (dessen Dicke) und den Diffusionseigenschaften des superkritischen Fluids, beispielsweise  $\text{CO}_2$ , in dem speziellen, verwendeten Polymer abhängt.

Nach der Ausbildung des gewünschten Fluid/Polymer-Materials wird die Kammer geöffnet, und das Material aus ihr entnommen, so dass dessen Druck und Temperatur schnell die Zimmerbedingungen der Umgebung annehmen (beispielsweise  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{ MPa}$  ( $14,6\text{ psi}$ )). Derartige, schnelle Änderungen der Druck/Temperaturbedingungen führen zu einer thermodynamischen Instabilität, so dass Schäumen (Zellenkeimbildung und Zellenexpansion) innerhalb des Materials auftritt. Die Schäumzeit zur Erzielung eines gewünschten PVC-Materials in Form eines supermikrozellularen Schaums beträgt beispielsweise etwa 1 bis 2 Minuten, wobei diese Zeit mehr oder weniger von der Temperatur des Materials vor dem Entnehmen abhängt. Es stellt sich heraus, dass ein derartiges PVC-Material eine Zellendichte von etwa  $2 \times 10^{12}$  Zellen pro Kubikzentimeter und eine mittlere Zellengröße von etwa  $0,8\text{ }\mu\text{m}$  erreicht. Die Zellendichte ist hauptsächlich eine Funktion der Menge an superkritischem Fluid in der Fluid/Polymer-Lösung. Ein Mikroskopphoto eines beispielhaften Querschnitts eines derartigen Materials ist in Figur 6 gezeigt, 2000-fach vergrößert, wobei die Zellenverteilung im wesentlichen gleichförmig durch das Material ist.

Entsprechende geschäumte Versuchsmaterialien wurden unter Einsatz im wesentlichen derselben Vorgehensweise erzeugt. So wurde beispielsweise ein durch Glykol modifiziertes Polyethylen-Terephthalat-Polymermaterial (also Copolyester) (PETG) mit ausreichend überkritischem  $\text{CO}_2$ -Fluid über einen Zeitraum von etwa 10 Stunden versorgt, wobei sich bei der

Rückkehr zu Bedingungen von Zimmertemperatur und Zimmerdruck herausstellte, dass das Fluid/Polymer-System nach etwa 1 bis 2 Minuten schäumte, wodurch ein supermikrozelluläres, geschäumtes PETG-Material erzeugt wurde, das eine im wesentlichen gleichmäßige Zellenverteilung aufweist, eine Zellendichte von etwa  $3 \times 10^{10}$  Zellen/ccm und eine mittlere Zellengröße von etwa  $5 \mu\text{m}$ . Ein Mikroskopphoto dieses Materials ist in Figur 7 mit einer Vergrößerung um das 1000-fache gezeigt.

In einigen Fällen, insbesondere unter Verwendung eines halbkristallinen Materials, hat sich herausgestellt, dass die Schäumtemperatur höher sein muß als Zimmertemperatur. Wenn beispielsweise eine Bahn aus starrem PVC-Material mit einer Dicke von 1,6 mm (1/16 Zoll) verwendet wird, kann ein effektiv gesättigtes Fluid/Polymer-System bei einem Druck von etwa 1500 psi (10,2 MPa) und einem Druck von  $43^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von etwa 15 Stunden auftreten. Nach seiner Ausbildung wird das Material auf erheblich höherer Temperatur als Zimmertemperatur geschäumt, beispielsweise bei  $160^\circ\text{C}$ , bei Umgebungsdruck. Ein derartiges Schäumen kann dadurch erzeugt werden, dass das gesättigte, starre PVC-Polymer aus der Kammer 24 entnommen wird, und in ein Bad mit flüssigem Glycerin eingebracht wird, dessen Temperatur sich auf dem gewünschten Niveau von  $160^\circ\text{C}$  befindet. Es stellt sich heraus, dass supermikrozelluläres Schäumen nach etwa 10 Sekunden auftrat. In einem derartigen Fall wurde eine mittlere Zellengröße von etwa  $1,0 \mu\text{m}$  und eine Zellendichte von etwa  $2 \times 10^{12}$  Zellen/ccm erzielt, mit einer relativ gleichförmigen Verteilung derartiger Zellen durch das gesamte Material. Ein Mikroskopphoto eines derartigen geschäumten, starren PVC-Materials ist in Figur 8 gezeigt, mit einer Vergrößerung um das 5000-fache.

Eine entsprechende Schäumtemperatur von 160 °C wurde sowohl für Polyethylenpolymere niedriger Dichte als auch hoher Dichte (LDPE bzw. HDPE) verwendet. Im Falle einer Bahn mit niedriger Dichte aus PE mit einer Dicke von 1,6 mm (1/16 Zoll) fand die Ausbildung eines geeigneten Fluid/Polymer-Systems bei einem Druck von 20,4 MPa (3000 psi) und einer Temperatur von 43 °C über einen Zeitraum von 10 Stunden statt, während supermikrozelluläres Schäumen auf dem Niveau von 160 °C bei Umgebungsdruck nach etwa 20 Sekunden auftrat. Ein derartiger Vorgang erzeugte sehr kleine mittlere Zellengrößen von etwa 0,1 µm sowie Zellendichten von etwa  $5 \times 10^{14}$  Zellen/ccm. Im Falle einer Bahn aus PE hoher Dichte mit einer Dicke von 1,6 mm (1/16 Zoll) trat die Ausbildung eines gewünschten Fluid/Polymer-Systems ebenfalls bei 3000 psi und 43 °C in einem Zeitraum von 10 Stunden auf, während das Schäumen bei 160 °C und Umgebungsdruck in etwa 20 Sekunden auftrat. Ein derartiger Vorgang erzeugte sehr kleine mittlere Zellengrößen von etwa 0,2 µm sowie Zellendichten von etwa  $6 \times 10^{13}$  Zellen/ccm. Mikroskopphotos von Beispielen für geschäumte LDPE-Polymere und geschäumte HDPE-Polymere sind in Figur 9 bzw. 10 gezeigt, bei einer 5000-fachen Vergrößerung (Figur 9) bzw. einer 2000-fachen Vergrößerung (Figur 10).

Bei einem weiteren Beispielsfall wurde eine Bahn aus Polycarbonatpolymer mit einer Dicke von 1,6 mm (1/16 Zoll) mit superkritischem CO<sub>2</sub> versorgt, um ein geeignetes Fluid/Polymer-System bei einem Druck von 1500 psi (10,2 MPa) und 43 °C über einen Zeitraum von 15 Stunden auszubilden, wobei das Schäumen bei 160 °C und Umgebungsdruck in etwa 10 Sekunden auftrat, zur Erzeugung mittlerer Zellengrößen von etwa 2 µm und Zellendichten von etwa  $2 \times 10^{11}$  Zellen/ccm. Ein Mikroskopphoto eines entsprechenden, beispielhaften



Querschnitts ist in Figur 11 mit einer 2000-fachen Vergrößerung gezeigt.

Die in den Figuren 12 und 13 dargestellten Balkendiagramme zeigen die Korrelation zwischen mittleren Zellengrößen und Zellendichten für die voranstehend erläuterten Beispiele für geschäumte Materialien. In den Figuren sind die Balken in Bezug auf jedes Material in jedem Fall entsprechend bezeichnet, und man sieht, dass im allgemeinen die Zellengrößen desto kleiner sind, je größer die Zellendichten sind, die erzielt werden können.

Während die Herstellung eines superkritischen Fluids zum Einsatz bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei den voranstehenden, speziellen Beispielen auf einer Temperatur von 43 °C und bei Drucken von 10,2 MPa (1500 psi) oder 20,4 MPa (3000 psi) durchgeführt wird, können derartige Temperaturen im Bereich von etwa 35 °C bis etwa 45 °C reichen, oder mehr, und derartige Drucke von etwa 9,5 MPa (1400 psi) bis etwa 40,8 MPa (6000 psi) oder mehr reichen. Das superkritische Fluid sollte eine relativ hohe Dichte aufweisen, beispielsweise für superkritisches CO<sub>2</sub>-Fluid eine Dichte von etwa 0,016 Mol pro Kubikzentimeter bis etwa 0,022 Mol pro Kubikzentimeter.

Obwohl die voranstehend geschilderte Vorgehensweise im Zusammenhang mit Figur 3 tatsächlich ein portionsweise arbeitendes Herstellungsverfahren ist, können geschäumte Materialien auch unter Verwendung eines kontinuierlichen Verfahrens hergestellt werden, bei welchem Polymerkunststoff-Pellets oder -Bahnen verwendet werden. Ein derartiges kontinuierliches Verfahren verwendet einen gemeinsam rotierenden Doppelschneckenextruder einer Art, die Fachleuten auf diesem Gebiet wohlbekannt ist, um eine Bahn aus Polymer

einer Kammer 38 zum Aufschäumen des Polymers unter Verwendung eines superkritischen Fluids zuzuführen.

Bei den voranstehend geschilderten Ausführungsformen ist eine endliche Zeit vorhanden, die von einem Polymermaterial dafür benötigt wird, mit einem superkritischen Fluid gesättigt zu werden, also damit eine ausreichende Menge an superkritischem Fluid in das Polymer zugeführt wird, um ein Fluid/Polymer-System auszubilden, das geeignet geschäumt werden kann, um ein gewünschtes supermikrozelluläres, geschäumtes Material zur Verfügung zu stellen. Während in einigen Fällen diese Zeit so niedrig wie 10 Minuten sein kann, beispielsweise bei Verwendung eines weichen PVC-Materials mit einer Dicke von 0,16 cm (1/16 Zoll), können in anderen Fällen längere Zeiten erforderlich sein, abhängig von der gewünschten Dicke. Während derartige Ausführungsformen bei zahlreichen Anwendungen nützlich sein können, kann es bei anderen Anwendungen wünschenswert sein, die für diesen Zweck benötigte Zeit zu verringern. Um beispielsweise die Fähigkeit zu verbessern, das vorliegende Schäumverfahren dazu einzusetzen, relativ hohe Produktionsraten zum Erhalten supermikrozellulären, geschäumten Materials zu erzielen, ist es häufig wünschenswert, erheblich kürzere Sättigungszeiträume einzusetzen. Eine Vorgehensweise zu diesem Zweck ist in dem in Figur 18 dargestellten System gezeigt, bei welchem ein superkritisches Fluid beispielsweise in einen Extruderzylinder 70 eingegeben wird, um das gesättigte Material in eine Form einzuspritzen.

Wie schematisch in Figur 18 dargestellt, verwendet ein Extruderzylinder 70 eine Mischschnecke 71, eines Typs mit unregelmäßigen Schaufeln, wie dies Fachleuten auf diesem Gebiet wohlbekannt ist, in welchen Kunststoffpellets aus einem Polymermaterial über eine Trichteranordnung 72

eingebraucht werden. Der Extruderzylinder wird erwärmt, so dass die Pellets plastisch werden, und einen geschmolzenen Zustand erreichen, wenn sie durch die Mischschnecke entlang dem Zylinder 70 bewegt werden. Eine Quelle 82 von  $\text{CO}_2$ -Gas wird in den Extruderzylinder an einem ausgewählten Ort entlang der Mischschnecke 71 über die Betätigung eines geeigneten Flußsteuerventils 73 eingegeben, wobei die Temperatur und der Druck in dem Extruderzylinder an diesem Punkt so gesteuert werden, dass sie größer als die kritische Temperatur bzw. der kritische Druck zur Umwandlung des  $\text{CO}_2$  in gasförmiger Form in  $\text{CO}_2$  in seinem superkritischen Zustand sind. Falls gewünscht kann das  $\text{CO}_2$ -Gas vor seiner Einführung vorgewärmt werden, um einen zu plötzlichen Druckanstieg in dem Zylinder bei der höheren Temperatur des Zylinders zu verhindern. Alternativ kann das  $\text{CO}_2$ -Gas in seinen superkritischen Zustand außerhalb des Extruderzylinders umgewandelt werden, und der Mischschnecke als superkritisches  $\text{CO}_2$ -Fluid zugeführt werden.

Das superkritische  $\text{CO}_2$ -Fluid wird mit dem geschmolzenen Polymermaterial durch die Mischschnecke gemischt, und diese Mischung erhöht das nachfolgende Diffundieren und die effektive Sättigung des superkritischen  $\text{CO}_2$ -Fluids in das bzw. dem Polymer, da die Berührungsfläche der beiden Materialien, die gemischt werden, durch den Mischvorgang vergrößert wird, und hierdurch die zum Diffundieren erforderliche Tiefe verringert wird.

Auf diese Weise wird das superkritische  $\text{CO}_2$ -Fluid mit dem geschmolzenen Polymer durch die Bewegung der Mischschnecke gemischt. Bei der Drehung der Mischschnecke erzeugt sie ein zweidimensionales Scherfeld in dem gemischten  $\text{CO}_2$ /Polymer-System. Die Blasen aus superkritischem  $\text{CO}_2$ -Fluid in der Polymerschmelze werden entlang den Scherrichtungen des

Scherfeldes gestreckt. Die gestreckten Blasen werden in kleinere, kugelförmige Blasen aufgebrochen, durch die Störung des laminaren Flusses, die durch die Mischschnecke hervorgerufen wird. Die unregelmäßigen Schaufeln, die in der Mischschnecke eingesetzt werden, ändern die Orientierung der  $\text{CO}_2$ /Polymer-Grenzfläche in Bezug auf die Stromlinien, wobei diese Änderung den Wirkungsgrad der dort auftretenden laminaren Mischung erhöht.

Die  $\text{CO}_2$ /Polymer-Mischung wird einem statischen Mischer 74 zugeführt, der kontinuierlich die Orientierung der  $\text{CO}_2$ /Polymer-Grenzfläche in Bezug auf die Stromlinien ändert, und hierdurch ebenfalls den Mischvorgang fördert. Statische Mischer zum Einsatz in einem Extruderzylinder sind auf diesem Gebiet wohlbekannt, und werden kommerziell hergestellt und verkauft. Der Durchmesser des statischen Mixers 74 sollte klein sein, und der statische Mischer kann eine ausgewählte Anzahl an Mischelementen 75 enthalten, wie dies nachstehend genauer erläutert wird.

Ist der Durchmesser der Elemente des statischen Mixers zu groß, so ist die Flußrate der  $\text{CO}_2$ /Polymer-Mischung hindurch gering, und ist daher das Scherfeld, das durch die Elemente des statischen Mixers erzeugt wird, klein. Hierdurch würden die Kugelformen der Bläschen beibehalten, da die Oberflächenspannung dominieren würde, und in der Auswirkung die Oberflächenspannung die Auswirkung des relativ kleinen Scherfeldes überwiegen würde. Wenn die Flußrate zu gering ist, ist ein statischer Mischer nicht dazu wirksam, das  $\text{CO}_2$ /Polymer-System zu mischen, infolge einer derartig dominanten Oberflächenspannung. Es ist daher wünschenswert, den Durchmesser des statischen Mixers relativ gering zu wählen.

Die charakteristische Länge der statischen Mischung, die in dem statischen Mischer 74 auftritt, also die Schlierendicke der gemischten  $\text{CO}_2$ /Polymer-Schichten, beträgt annähernd  $d/2^n$ , wobei  $d$  der Durchmesser der Elemente des statischen Mixers ist, und  $n$  die Anzahl an Mischerelementen 75. Eine bessere Mischung tritt auf, wenn Mischerelemente mit kleinem Radius eingesetzt werden, da diese charakteristische Länge der Mischung abnimmt, wenn der Durchmesser abnimmt, sowie wenn eine relativ große Anzahl an Mischelementen verwendet wird. Die Anzahl an Mischelementen und deren Durchmesser können so ausgewählt werden, dass ein zufriedenstellender und ausreichender statischer Mischvorgang sichergestellt wird.

Während der statischen Mischung des  $\text{CO}_2$ /Polymer-Systems neigen auch die  $\text{CO}_2$ -Moleküle in den Bläschen dazu, in gewissem Ausmaß in das Polymerschmelzmaterial zu diffundieren, welches jedes Bläschen umgibt. Der hauptsächliche Diffusionsvorgang findet jedoch in einer Diffusionskammer 76 statt, in welche die Mischung aus zwei Phasen eingegeben wird. Die Mischung wird dann eine vollständige Einphasenlösung in der Diffusionskammer, wenn das  $\text{CO}_2$  in das dort enthaltene Polymer eindiffundiert. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Einphasen- $\text{CO}_2$ /Polymer-Lösung, die hierdurch erzeugt wird, ist im wesentlichen durch die gesamte Lösung hindurch gleichförmig, und die Lösung ist effektiv homogen. Wenn das superkritische  $\text{CO}_2$ -Fluid nicht in das Polymer diffundiert, und dieses gleichmäßig und homogen sättigt, dann ist die geschäumte Anordnung, die schließlich ausgebildet wird, nicht gleichförmig, da die Zellenmorphologie stark von der lokalen Gaskonzentration in der Lösung abhängt.

Die homogene und gleichförmige Fluid-Polymer-Lösung in der Diffusionskammer 76 wird dann einem Heizabschnitt 77 erwärmt, wodurch die Lösung schnell erhitzt wird (in einem typischen Fall kann die Temperatur beispielsweise von etwa 190 °C auf etwa 245 °C ansteigen), um so Keimbildungszellen in der gesättigten Lösung infolge der thermodynamischen Instabilität auszubilden, die infolge der verringerten Löslichkeit der Fluid/Polymer-Lösungen bei der höheren Temperatur hervorgerufen wird. Je größer die auftretende Abnahme der Löslichkeit ist, desto höher ist die Zellenkeimbildungsrate. Um zu verhindern, dass die Keimbildungszellen in dem Extruderzylinder 30 wachsen, wird ein hoher Zylinderdruck aufrecht erhalten. Die Lösung mit Keimbildungszellen wird dann in einen Formhohlraum 78 einer Form 79 eingespritzt, wobei der Druck in dem Formhohlraum so gesteuert wird, dass ein Gegendruck zur Verfügung gestellt wird, um ein Zellenwachstum während des Füllvorgangs der Form zu verhindern. Der Gegendruck wird durch das Einlassen von Luft unter Druck von einer entsprechenden Quelle 80 über ein Absperrventil 81 zur Verfügung gestellt. Schließlich tritt Zellenwachstum im Inneren des Formhohlraums auf, wenn der Formhohlraum erweitert wird, und der Druck darin schnell verringert wird, was eine Druckinstabilität hervorruft, welche das Zellwachstum erhöht.

Die Expansion der Form stellt daher einen geformten und geschäumten Gegenstand zur Verfügung, der die gewünschten kleinen Zellengrößen und hohen Zellendichten aufweist. Unter Verwendung einer Mischschnecke zur Erzeugung eines Scherfeldes, das einen laminaren Fluß der gemischten Materialien erzeugt, und nachfolgenden Einsatz sowohl eines statischen Mischers mit Mischelementen mit kleinem Durchmesser als auch einer ausgewählten Anzahl derartiger Mischelemente und einer Diffusionskammer, tritt eine

Sättigung des Polymermaterials mit superkritischem CO<sub>2</sub>-Fluid auf. Der Zeitraum, der zur Bereitstellung einer derartigen Sättigung benötigt wird, kann gegenüber jenem verringert werden, der bei den voranstehend geschilderten Ausführungsformen der Erfindung benötigt wird, so dass es möglich ist, einen kontinuierlichen Betrieb bei relativ hohen Produktionsraten zu erzielen, die nicht möglich wären, wenn längere Sättigungszeiten benötigt würden.

Die Bereitstellung extrem kleiner Zellengrößen und deren hoher Dichten in einem geschäumten Polymermaterial, wie dies erzielt wird, wenn superkritische Fluide zur Durchführung des Schaumvorgangs verwendet werden, wie dies unter Bezugnahme auf die voranstehenden Ausführungsformen der Erfindung geschildert wurde, führt zu wesentlichen verbesserten Eigenschaften der erhaltenen, geschäumten Materialien, insbesondere im Vergleich zu vorherigen üblichen zellularen oder mikrozellularen, geschäumten Materialien. Ihre mechanischen Festigkeiten und ihre Zähigkeit sind wesentlich größer, selbst wenn das Gewicht des Materials (also die Materialdichte) wesentlich verringert wird. Weiterhin wird weniger Polymermaterial in dem Verfahren verwendet, und daher Material gespart, und die Materialkosten verringert.

EP 92 911 661.4

71 771 t3/bra

## Patentansprüche

1. Ein Verfahren zum Spritzgießen eines geschäumten Materials, umfassend die Schritte:  
Vorsehen eines zu schäumenden Materials;  
Plastifizieren des Materials in einem Mischschneckenextruder;  
Einführen eines Schäummittels in das zu schäumende Material in dem Mischschneckenextruder bei einer ersten Temperatur und bei einem ersten Druck, bei dem das Schäummittel ein überkritisches Fluid ist;  
Bewirken, dass aus dem Gemisch aus Material und Fluid in einer Diffusionskammer eine vollständige einphasige Lösung wird;  
Ändern der Temperatur und des Drucks von der ersten Temperatur und dem ersten Druck stromabwärts der Mischschnecke auf eine unterschiedliche, ausgewählte zweite Temperatur und einen unterschiedlichen, ausgewählten zweiten Druck, um ein supermikrozelluläres, geschäumtes Material zu erzeugen, das eine Mehrzahl von Fehlstellen oder Zellen enthält, die im wesentlichen über das ganze Material verteilt sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Einführung des überkritischen Fluids über eine Zeitspanne stattfindet, die ausreicht, um zu bewirken, dass das Material wirksam mit dem überkritischen Fluid gesättigt wird.
3. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das geschäumte Material eine Mehrzahl von Zellen aufweist, die im wesentlichen gleichmäßig darin verteilt sind, die Zelldichte der Zellen in dem Material in einem Bereich von  $10^9$  bis  $10^{15}$  Zellen pro Kubikzentimeter des Materials liegt, die Durchschnittsgröße der Zellen



geringer als 2  $\mu\text{m}$  ist, wobei das Gesamtvolumen der Zellen, die in dem geschäumten Material gebildet sind, ein Prozentanteil des Gesamtvolumens des geschäumten Materials umfasst, das innerhalb eines Bereichs von 20 bis 90 Prozentanteile liegt.

4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Schäummittel Kohlendioxid ist.
5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das zu schäumende Material ausgewählt ist aus amorphen Polymeren, halbkristallinen Polymeren, Flüssigkristallpolymeren, thermoplastischen Polymeren und elastomerischen Polymeren.

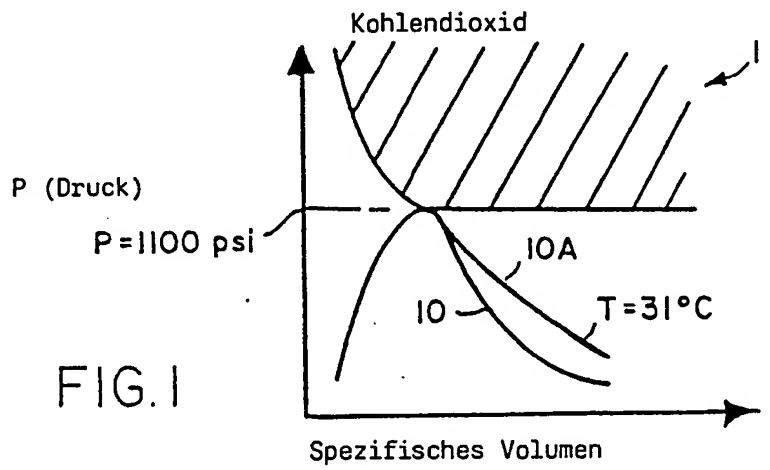


FIG.1

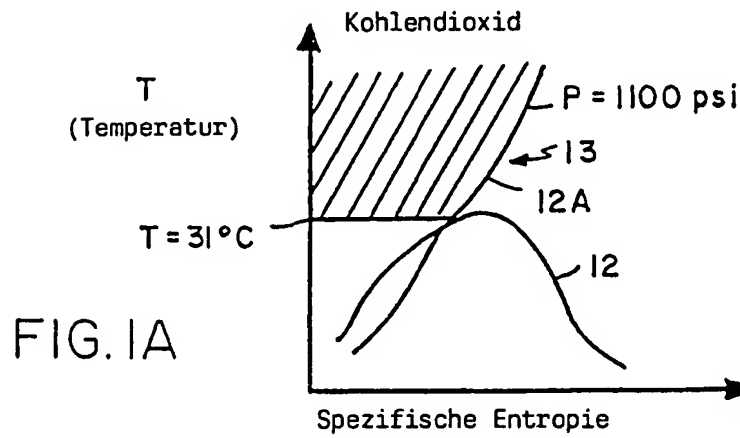


FIG.1A

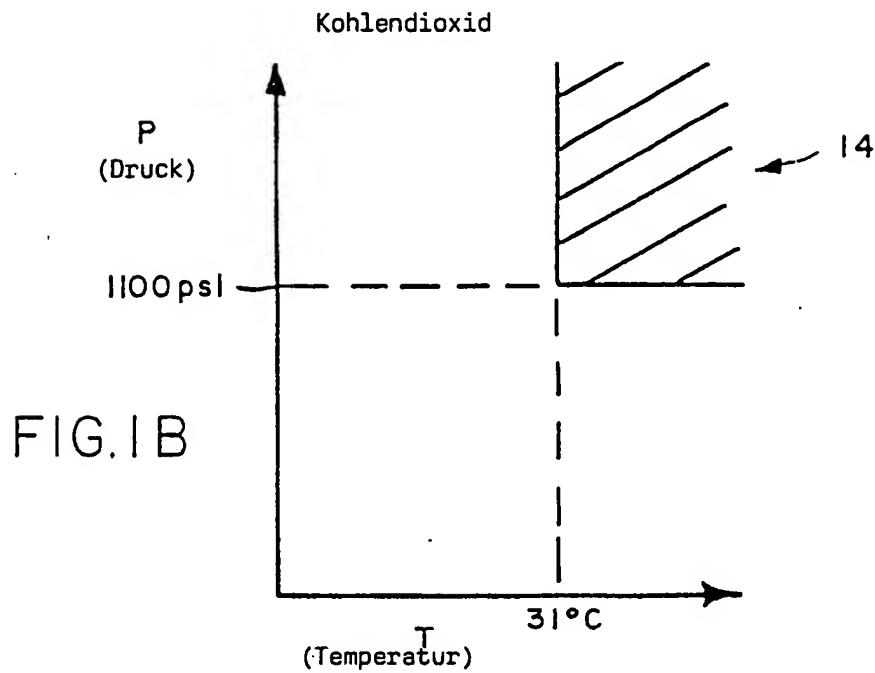
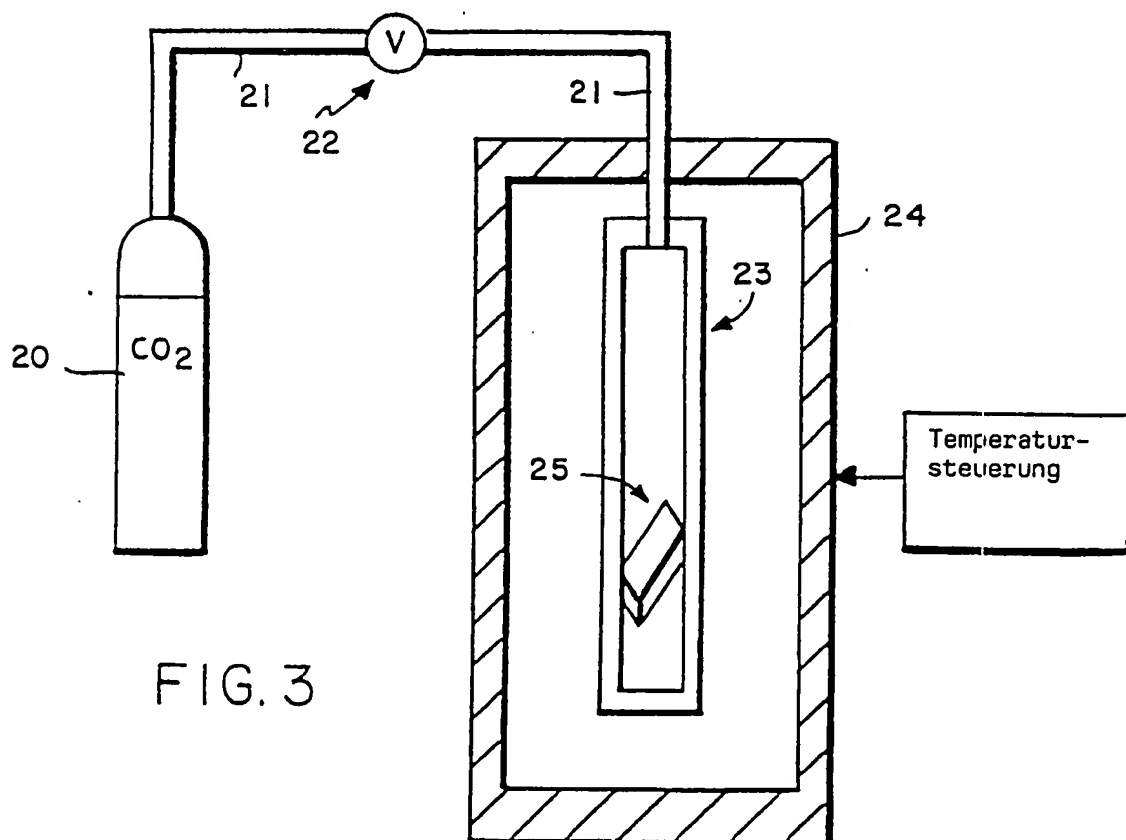
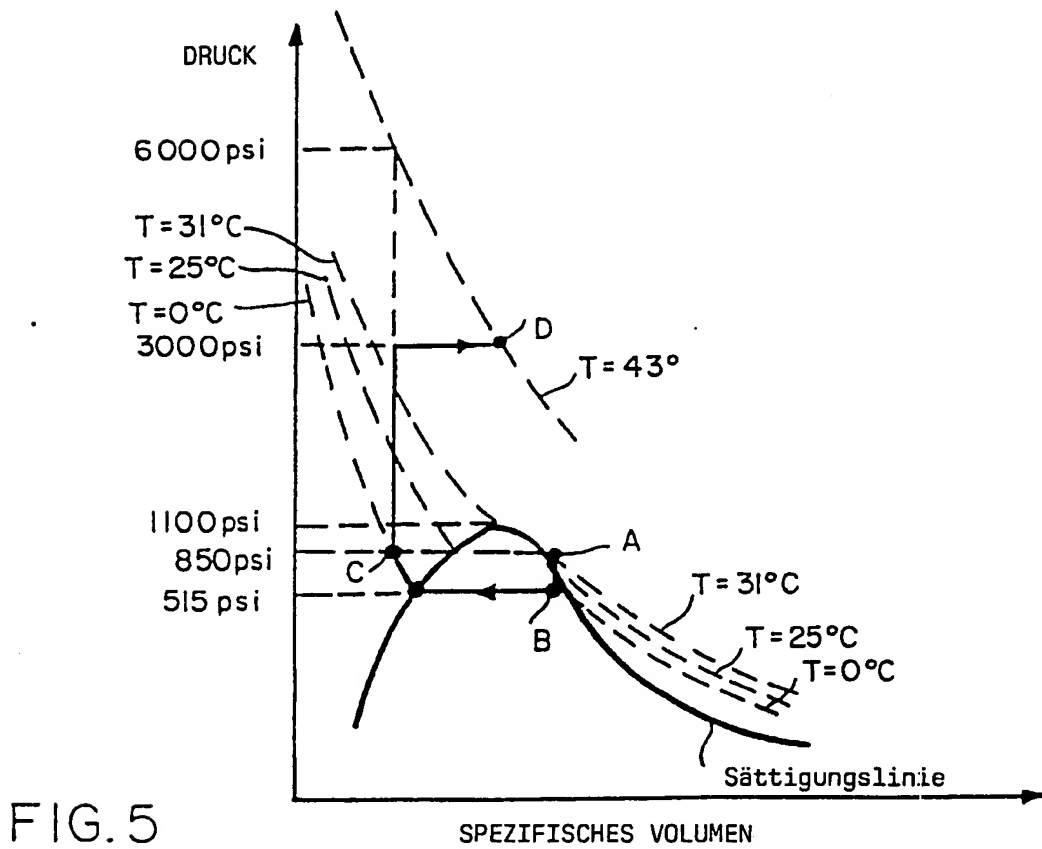
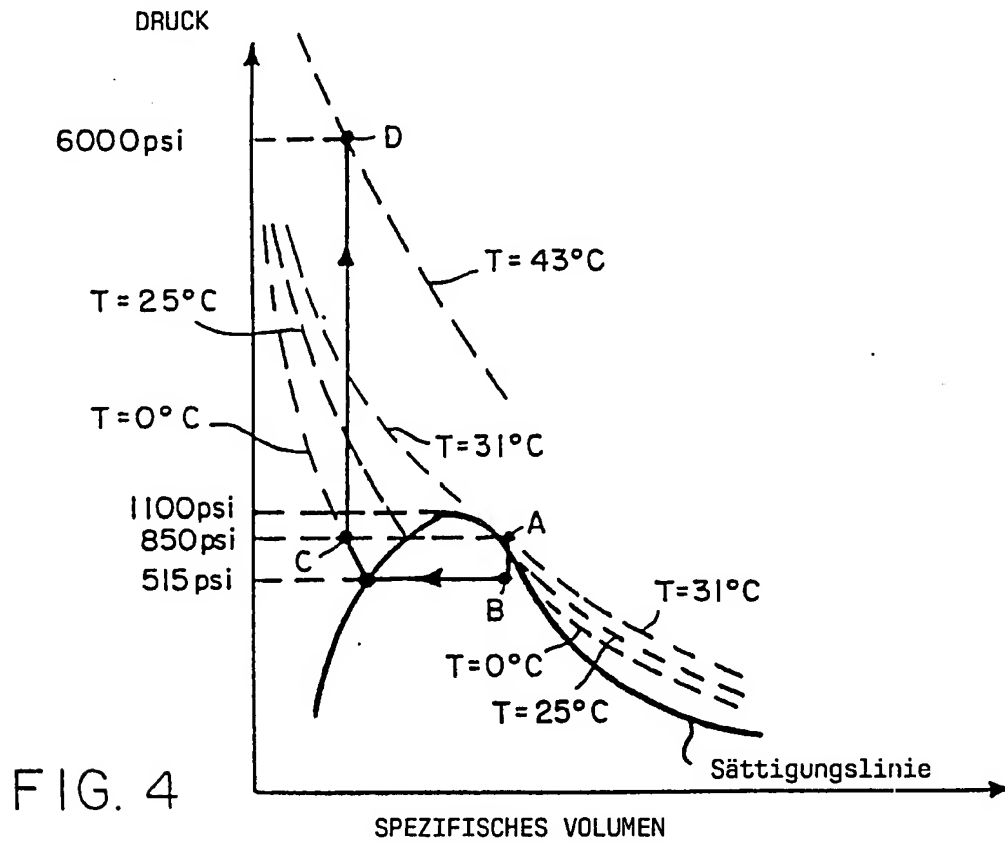


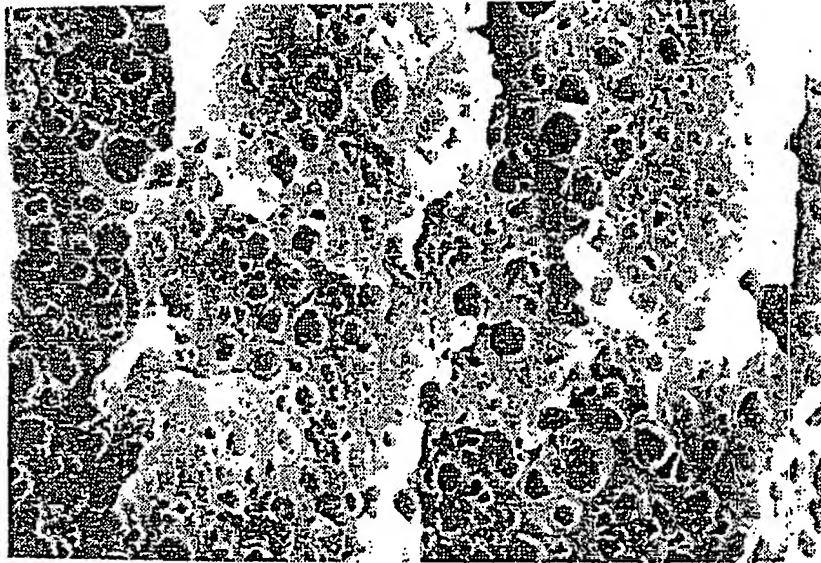
FIG.1B

FIG. 2

Superkritisches Fluid	C.T. (°C)	C.P. (psl)
CO <sub>2</sub>	31.1	1071.3
ETHAN	32.3	708.3
ETHYLEN	9.3	742.1
N <sub>2</sub>	-147.0	492.3
Fr - 12	115.7	581.9
O <sub>2</sub>	-118.6	736.2
AMMONIAK	132.5	1635.7
WASSER	374.2	3208.1

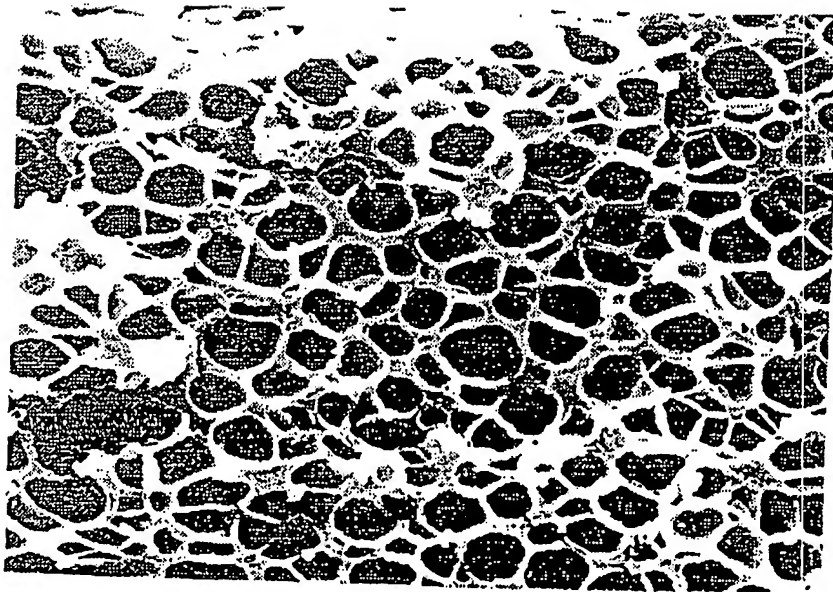






(x 2000)

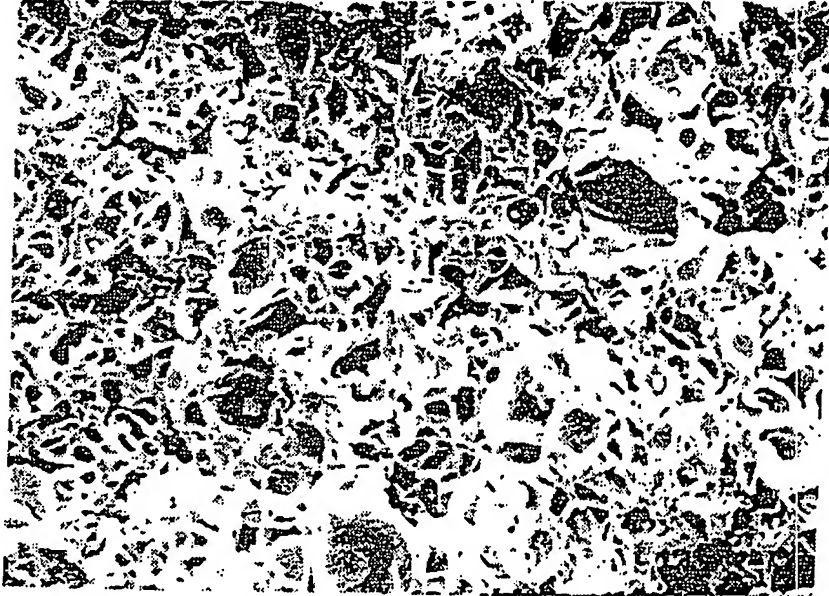
FIG. 6



(x 1000)

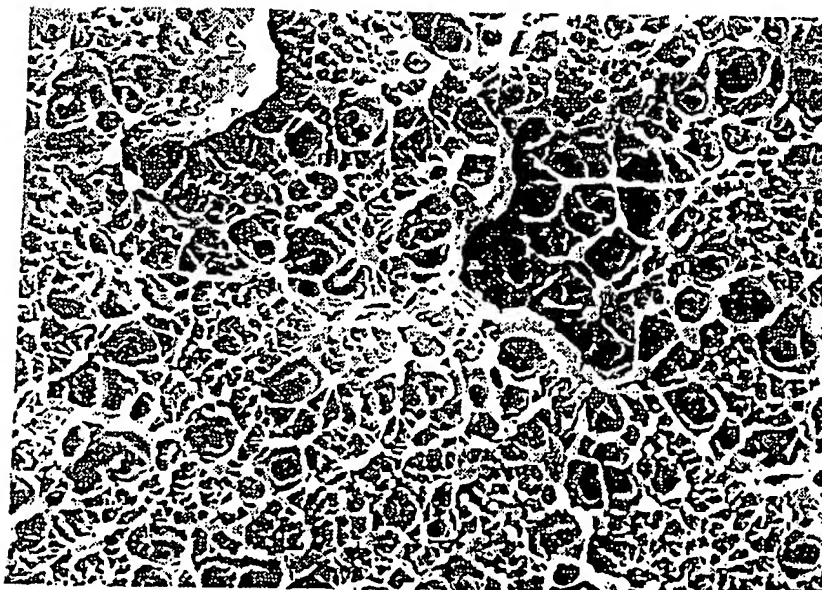
FIG. 7

5/12



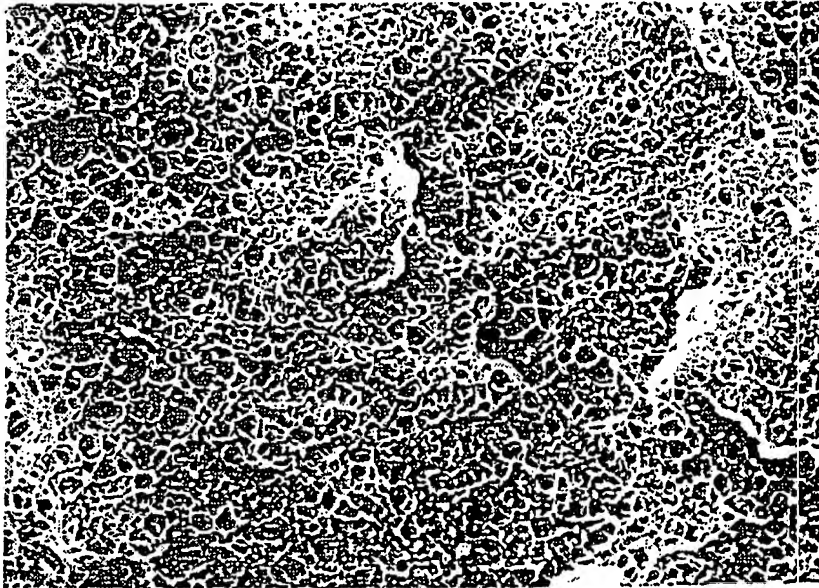
( x 5000 )

FIG. 8



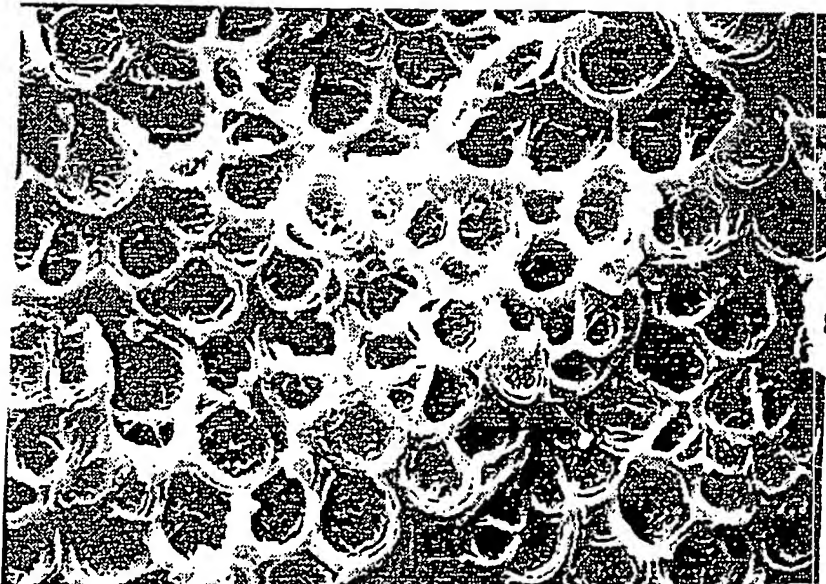
( x 5000 )

FIG. 9



(x 2000)

FIG. 10



(x 2000)

FIG. 11

15.04.02

Zellengrösse  
( $\mu\text{m}$ )

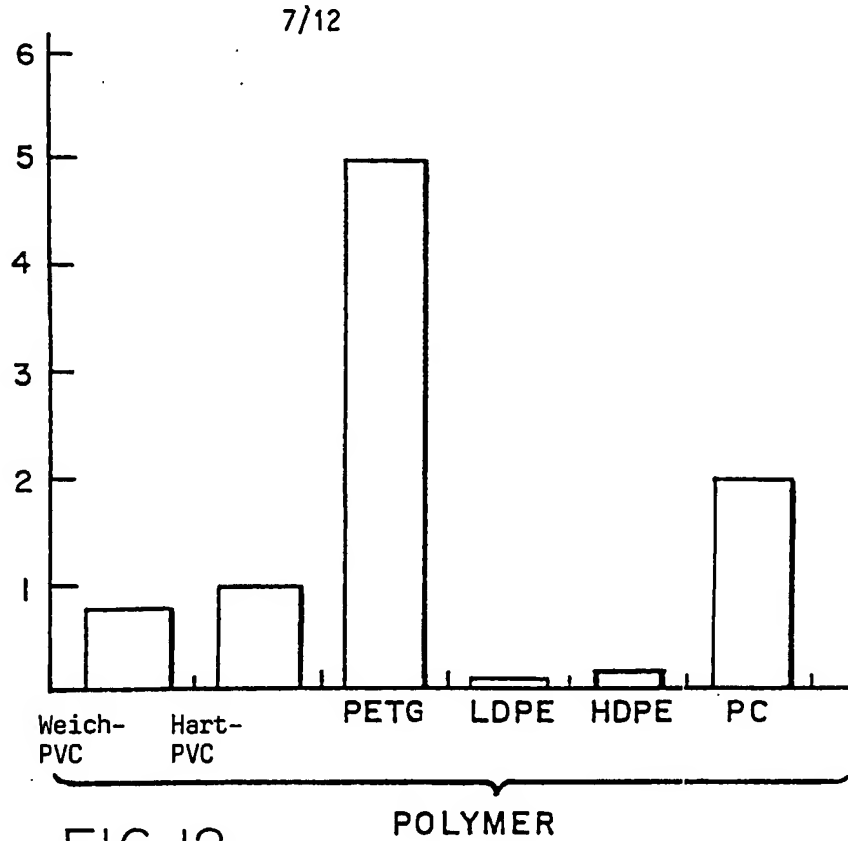


FIG.12

Zellendichte  
(Zellen/ $\text{cm}^{-3}$ )  
(Relativ zum  
Ausgangs-  
material)

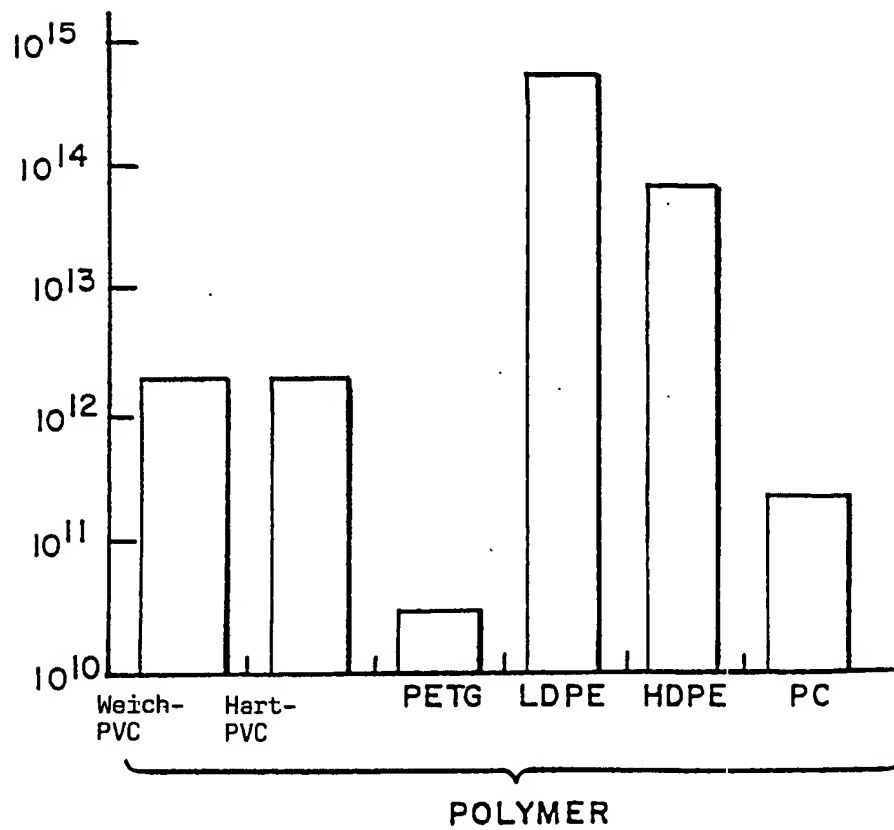


FIG.13



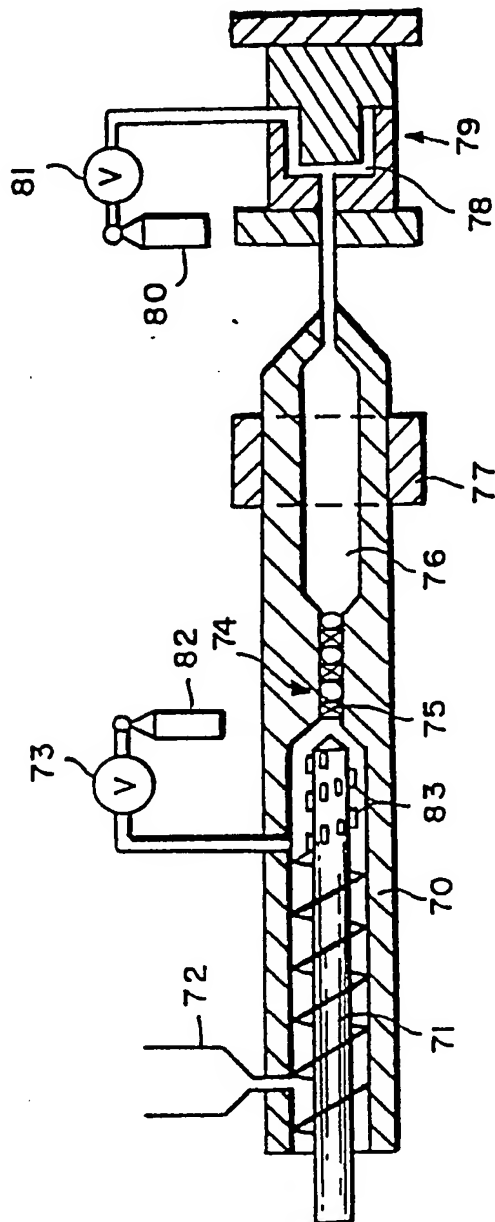


FIG.18